Zur Kenntnis der

Phenylhydrazinderivate

der Bernsteinsäure.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Landes-Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Richard Seiler

aus Dresden.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock,
H. Winterberg's Buchdruckerei.
1902.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Meinem lieben Vater.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549202_0025

Zur Kenntnis der Phenylhydrazinderivate der Bernsteinsäure.

Einleitung.

Durch die Arbeiten von Pellizari[1], Just[2], Freund[3], Hötte[4], Hermens[5], Creutz[6], Klamroth[7], Arnold[8] und Anderer ist die Einwirkung von Phenylhydrazin, bezw. Tolylhydrazin auf zweibasische Säuren, bezw. deren Anhydride, Chloride und Ester eingehend studiert worden.

Einbasische Säuren bezw. deren Derivate können mit Phenylhydrazin drei verschiedene Hydrazide geben:

ein unsymmetrisches oder α-Hydrazid durch Ersetzung des Imidwasserstoffes von der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix}\!\!>\!\! N{-}NH_2$$

worin R ein beliebiges Säureradikal bedeutet.

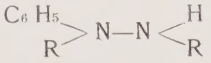
: ein symmetrisches oder β-Hydrazid durch Ersetzung des Amidwasserstoffes von der Formel

$$C_6H_5\,NH\,.\,NH\,R$$

---

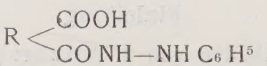
[1]) Gazz. 16. 205.
[2]) Ber. 19. 1204.
[3]) Ber. 21. 2462.
[4]) J. pr. [2]
[5]) Diss. Rostock 93.
[6]) Diss. Rostock 94.
[7]) Diss. Rostock 95.
[8]) Diss. Rostock 98.

: endlich durch Eintritt zweier Säureradikale ein Di- oder α-β-Hydrazid.

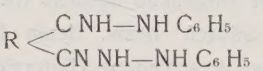


Das dritte Wasserstoffatom lässt sich nur schwer ersetzen.

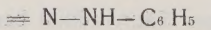
Durch zweibasische Säuren werden je nach den Mengenverhältnissen der beiden angewandten Substanzen, vier verschiedene Produkte gebildet. Lässt man gleiche Moleküle auf einander einwirken, so entsteht ein Körper, in welchem noch eine Carboxylgruppe enthalten ist:



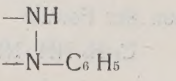
Wirken dagegen die doppelte Anzahl von Molekülen Phenylhydrazin ein, so werden beide Hydroxylgruppen durch den Hydrazinrest ersetzt.



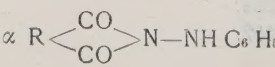
Ausserdem können 1 Molekül Phenylhydrazin mit 1 Molekül Säure oder Säurechlorid ringförmig geschlossene Körper bilden, in welchen beide Hydroxylgruppen ersetzt sind, und zwar durch den Rest



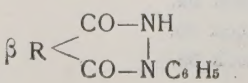
oder durch den Rest



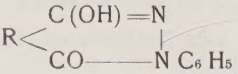
In ersterem Falle entstehen α-Verbindungen von der Formel



in anderem Falle β-Verbindungen



Dieser letzteren Verbindung isomer wäre eine Verbindung mit folgender Atomanordnung



Hermens hatte erstere Formel als die Richtigere angenommen; ob dies nun wirklich der Fall ist, darüber sollte vorliegende Arbeit Aufschluss geben.

Von der Ameisensäure, der einfachsten einbasischen Säure, ist bis jetzt nur das β-Formylhydrazid von F. Just durch Erhitzen von Formamid mit Phenylhydrazin dargestellt worden, wobei sich unter Ammoniakabspaltung das β-Hydrazid von folgender Zusammensetzung bildete:

C_6H_5—NH NH COH.

Von der Essigsäure sind drei verschiedene Hydrazide bekannt.

Das α-Hydrazid wurde von O. Widmann[1] aus Diacetphenylhydrazid durch Abspaltung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten.

Das β-Acetylphenylhydrazid ist von E. Fischer[2] durch Einwirkung von einem Molekül Essigsäureanhydrid auf zwei Moleküle Phenylhydrazin dargestellt worden.

C_6H_5—NH—NH—CO CH_3

Das Di-Acetylphenylhydrazid bildete sich, indem man Essigsäureanhydrid und das β-Acetylphenylhydrazid kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzte. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt, der Rückstand nach dem Eindampfen mit Äther behandelt und aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisiert.

C_6H_5 NCO CH_3—NH . CO . CH_3.

---

[1]) Ber. 27. 2964.

[2]) Ann. 190. 129.

Das β-Butrylhydrazid

$C_6H_5NH\,NH\,(CO\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_3)$

der Normalbuttersäure ist von A. Michaelis und Schmidt durch Einwirkung von Natriumphenylhydrazin auf n-Butrylchlorid dargestellt worden.

Von der Iso-Buttersäure erhielt O. Widmann[1] zwei Hydrazide, die α- und β-Verbindung.

Ferner sind von den aromatisch einbasischen Säuren ebenfalls Hydrazide bekannt, so von der Benzoësäure, der Phenylessigsäure und der Pikrinsäure. Dasselbe gilt von den aromatisch zweibasischen Säuren. Von diesen wurde zuerst die Phtalsäure mit Phenylhydrazin in Wechselwirkung gebracht und sind von ihr alle vier möglichen Körperklassen dargestellt worden.

Die einfachste Verbindung, die Phenylhydrazinphtalsäure wurde zuerst von Hötte[2] erhalten.

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\CO\,NH{-}NH\,C_6H_5,\end{cases}$$

welcher sie durch Einwirkung von einem Molekül Phtalsäureanhydrid auf ein Molekül Phenylhydrazin darstellte. Derselbe Körper ist auch von Pellizari erhalten worden.

Kocht man die Verbindung mit verdünnten Alkalien, so spaltet sie sich in Phtalsäure und Phenylhydrazin, erhitzt man sie dagegen auf ca. 170°, so bildet sich unter Wasserabspaltung das α-Phtalylphenylhydrazin. Hötte gelang es ebenfalls das α-Phtalylphenylhydrazin zu erhalten, indem er gleiche Moleküle Phtalsäureanhydrid und Phenylhydrazin in Alkohol gelöst drei bis vier Stunden auf 120° erhitzte. Der Vorgang lässt sich wie folgt denken:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O + H_2N{-}NH\,C_6H_5 =$$

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}N{-}NH\,C_6H_5 + H_2O.$$

---

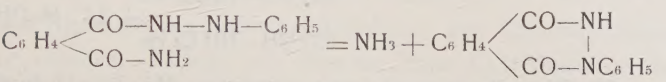
[1]) Ber. 27. 1962.

[2]) J. pr. [2] 35.

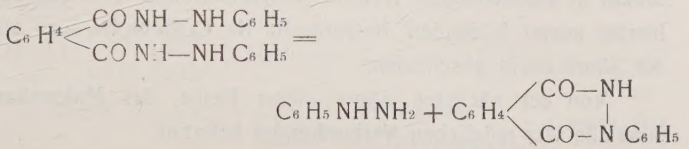
Die Verbindung krystallisiert in Nadeln vom S. P. 178°.

Ebenso erhielt Hötte das β-Phtalylphenylhydrazin und zwar konnte er die Bildung dieses Körpers auf mehrfache Art beobachten;

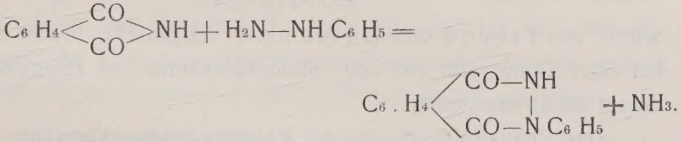
einmal durch Erhitzen von Anilidophtalyldiamid unter Abspaltung von Ammoniak



: ferner beim Erhitzen von Dianilidophtalyldiamid durch Abspaltung von Phenylhydrazin

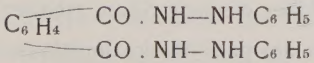


: und schliesslich erhielt er die β-Verbindung bei der Umsetzung von gleichen Molekülen Phenylhydrazin und Phtalimid



Wolff zeigte später, dass sich das β-Phtalylphenylhydrazin am besten durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf in Benzol suspendiertes salzsaures Phenylhydrazin erhalten liess.

Das Dihydrazid der Phtalsäure oder das Dianilidophtalyldiamid



stellte Hötte ebenfalls auf zweierlei Art dar, entweder durch Erhitzen von zwei Molekülen Phenylhydrazin mit einem Molekül Phtalsäureanhydrid, oder durch Umsetzung von α-Phtalylphenylhydrazin mit einem Molekül Phenylhydrazin.

Von der einfachsten zweibasischen Säure der aliphatischen Reihe, der Oxalsäure, stellte E. Fischer[1] ein Dihydrazid durch Erhitzen von Oxaläther mit Phenylhydrazin auf 110° dar:

$$\begin{array}{l} COO\,C_2H_5 + H\,NH{-}NH\,C_6H_5 \\ | \\ COO\,C_2H_5 + H\,NH{-}NH\,C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CO\,NH{-}NH\,C_6H_5 \\ | \\ CO\,NH{-}NH\,C_6H_5 \end{array} + 2\,C_2H_5OH.$$

Die Phenylhydrazinoxalsäure wurde von Michael[2] durch Erhitzen von Diaethyloxalat mit einer Lösung von Phenylhydrazin in alkoholischem Natriumaethylat erhalten. Aus dem sich hierbei zuerst bildenden Natriumsalz $Na\,C_8H_7N_2O_3$ liess sich die Säure leicht abscheiden.

Von der nächsten Säure dieser Reihe, der Malonsäure, sind alle vier möglichen Verbindungen bekannt.

Das Malonyldiphenylhydrazid

$$CH_2 \begin{array}{l} < CO\,N_2H_2C_6H_5 \\ \quad CO\,N_2H_2C_6H_5 \end{array}$$

wurde von Freund und Goldsmith[3] dargestellt, indem sie bei einer Temperatur von 200° Malonsäureamid auf Phenylhydrazin einwirken liessen.

Das Phenylhydrazinsalz der Phenylhydrazinmalonsäure

$$CH_2 \begin{array}{l} < CO\,OH\,(NH_2\,NH\,C_6H_5) \\ \quad CO\,NH\,NH\,C_6H_5 \end{array}$$

erhielten E. Fischer und Fr. Passmore[4] bei Einwirkung von 1 Teil Malonsäure auf drei Teile Phenylhydrazin in Eisessiglösung. Hieraus konnte durch Versetzen mit Schwefelsäure und Extraction mit Äther die freie Säure erhalten werden.

Erhitzt man das phenylhydrazinmalonsaure Phenylhydrazin auf 200°, so bildet sich das α-Malonylphenylhydrazid unter Ab-

---

[1]) A. 190. 131.
[2]) I. pr. [2] 33.
[3]) B. 21. 1241.
[4]) B. 22. 2734.

spaltung von Phenylhydrazin und Wasser:

$$CH_2\begin{cases}COOH\ (NH_2\ NH\ C_6\ H_5)\\ CO\ NH\ NH\ C_6\ H_5\end{cases}$$

$$H_2O + C_6\ H_5\ NH\ NH_2 + CH_2\begin{cases}CO\\ CO\end{cases}N{-}NH\ C_6\ H_5.$$

Das β-Malonylphenylhydrazid wurde von A. Michaelis und Burmeister[1] aus Phenylhydrazin und Chlormalonsäureester erhalten. Es liess sich erwarten, dass der Hydrazinrest das Chloratom ersetzen würde, anstatt dessen trat er an Stelle eines Äthoxyls in den Chlormalonsäureester ein und Alkohol spaltete sich ab.

$$CH\ Cl\begin{cases}COO\ C_2\ H_5\\ COO\ C_2\ H_5\end{cases} + H_2N{-}NH\ C_6\ H_5 =$$

$$CH\ Cl\begin{cases}COO\ C_2\ H_5\\ CO\ NH\ NH\ C_6\ H_5\end{cases} + C_2\ H_5\ OH.$$

Wirken nun zwei weitere Moleküle auf die so entstandene Verbindung ein, so wird das eine zerstört unter Bildung von Benzol, Stickstoff und Wasserstoff. Letzterer vereinigt sich mit dem Chlor des Chlormalonsäureesterhydrazids zu Salzsäure, welche sich mit dem zweiten Molekül Phenylhydrazin vereinigt.

$$CH\ Cl\begin{cases}CO\ NH\ NH\ C_6\ H_5\\ COO\ C_2\ H_5\end{cases} + 2H_2\ N\text{-}\ NH\ C_6\ H_5 =$$

$$CH_2\begin{cases}COO\ C_2\ H_5\\ CO\ NH\ .\ NH\ C_6\ H_5\end{cases} + C_6\ H_5\ NH\ NH_2\ Cl + C_6\ H_6 + N_2.$$

Durch Verseifung dieser Verbindung mit Kalilauge bildet sich einerseits Äthylalkohol, anderseits durch ringförmigen Schluss das β-Malonylphenylhydrazid, oder das

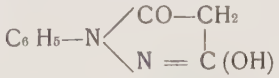
1-Phenyl-3-5-Pyrazolidon

$$CH_2\begin{cases}COO\ C_2\ H_5\\ CO\ NH\ NH\ C_6\ H_5\end{cases} = C_2\ H_5\ OH + CH_2\begin{cases}CO{-}NH\\ CO{-}N\ C_6\ H_5\end{cases}.$$

---

[1]) B. 25. 1502.

Die Strukturformel dieses Körpers wurde später von A. Michaelis und Röhmer[1] näher untersucht. Diese stellten fest, dass dem β-Malonylphenylhydrazid die Constitution eines 1-Phenyl-3-hydroxyl-5-pyrazolons zukommt.



indem sie das Verhalten dieser Verbindung. sowie dasjenige ihres Trimethylderivats gegen Phosphoroxychlorid untersuchten.

Von der Bernsteinsäure, der nächst höheren Säure dieser Reihe wurde das Succinylphenyldihydrazid

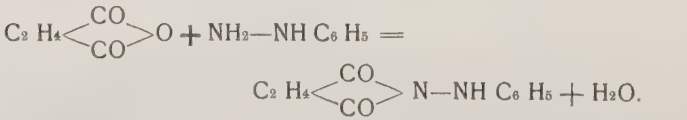
$$C_2H_4(CO\,NH\,NH\,C_6H_5)_2$$

zuerst von Freund und Goldsmith[2], später von Fischer und Passmore[3] erhalten, indem sie zwei Moleküle Phenylhydrazin auf ein Molekül Succinylchlorid einwirken liessen:

$$C_2H_4\begin{<}{CO\,Cl}{CO\,Cl} + 2C_6H_5\,NH\,NH_2 =$$

$$C_2H_4\begin{<}{CO\,NH\,NH\,C_6H_5}{CO\,NH\,NH\,C_6H_5} + 2H\,Cl.$$

Das α-Succinylphenylhydrazid wurde durch Einwirkung von Bernsteinsäureanhydrid auf Phenylhydrazin bei einer Temperatur von 170° von Hötte[4] erhalten:



A. Michaelis und Hermens[5] stellten die β-Verbindung durch Einwirkung von Succinychlorid auf Natriumphenylhydrazin dar.

---

[1]) Ber. 31. 3003.
[2]) Ber. 21. 2462.
[3]) Ber. 22. 2734.
[4]) I. pr. [2] 35. 293.
[5]) Ber. 26. 675.

Der Vorgang ist folgender:

$$C_2H_4\begin{matrix}CO\,Cl\\CO\,Cl\end{matrix} + C_6H_5N.Na{-}NH_2 =$$

$$C_2H_4\begin{matrix}CO{-}NH\\CO-N{-}C_6H_5\end{matrix} + NaCl + HCl.$$

Bei dieser Reaktion fand eine lebhafte Salzsäuregasenentwicklung statt, welche durch Einwirkung des Säurechlorides auf secundär gebildetes salzsaures Phenylhydrazin entstanden sein musste. Diese Annahme fand darin ihre Bestätigung, dass sich das β-Hydrazid auch durch Einwirkung von Succinylchlorid auf salzsaures Phenylhydrazin erhalten liess.

Das β-Succinylphenylhydrazid bildet einen sechsgliedrigen Ring

$$\begin{matrix}CH_2{-}CO{-}NH\\|\qquad\quad|\\CH_2{-}CO-N\,C_6H_5\end{matrix}$$

und lässt sich von einem O-Piperazin

$$\begin{matrix}CH_2{-}CH_2{-}NH\\|\qquad\quad\;|\\CH_2{-}CH_2{-}NH\end{matrix}$$

ableiten, weshalb man es auch als

1 Phenyl — 3,6 — Orthopiperazon

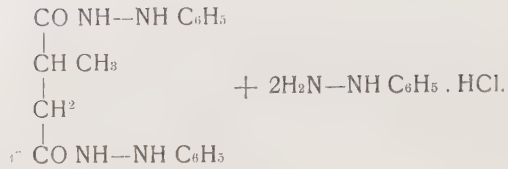
bezeichnen kann.

O. Creutz[1] erhielt von der Brenzweinsäure ebenfalls drei Hydrazide.

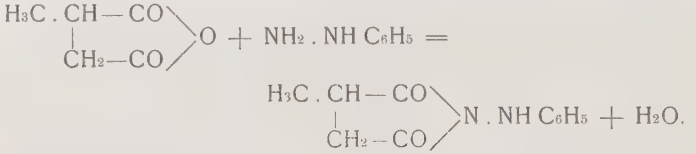
: das Di-Pyrotartrylphenylhydrazid bei der Einwirkung von vier Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Brenzweinsäurechlorid unter starker Abkühlung:

$$\begin{matrix}CO\,Cl\\|\\H_3C.CH\\|\\CH_2\\|\\CO\,Cl\end{matrix} + 4H_2N{-}NHC_6H_5 =$$

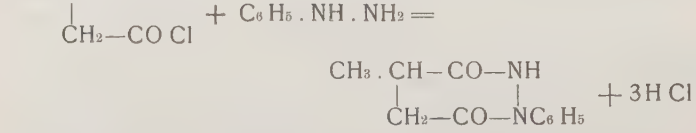
[1]) Diss. Rostock 94.



: das α-Pyrotartrylphenylhydrazid beim Reagieren von Phenylhydrazin mit einem gleichen Molekül Brenzweinsäureanhydrid bei einer Temperatur von 150—160° unter Wasserabspaltung.



: das β-Pyrotartrylphenylhydrazid oder das 1 Phenyl—4 (5?) methyl—3,6 O—Piperazon beim Einwirken von gleichen Molekülen Brenzweinsäurechlorid auf in Benzol suspendiertes salzsaures Phenylhydrazin:



eine Verbindung, welche ganz entsprechend dem β-Succinylphenylhydrazid zusammengesetzt ist.

Bei der Darstellung vorliegender Hydrazide war immer das Phenylhydrazin oder sein salzsaures Salz mit ein- und zweibasischen Säuren, bezw. deren Anhydriden, Chloriden oder Estern in Wechselwirkung getreten, es ist aber schon eingangs erwähnt worden, dass ebenso Homologe desselben z. B. das Tolylhydrazin angewendet werden können.

So hat C. Arnold[1] sowohl durch Einwirkung von Para-, als auch Ortho-Tolylhydrazin auf Phtalylchlorid bezw. Phtalsäureanhydrid je drei Hydrazide dargestellt.

[1]) Diss. Rostock, 98.

Das Phtalyl-p-Tolyldihydrazid erhielt er durch Einwirkung von 4 Molekülen p-Tolylhydrazin auf ein Molekül Phtalylchlorid unter fortwährendem Abkühlen:

$$C_6H_4 \Big< {CO \atop CO} \Big> Cl_2 + 4 H_2N . NHC_6H_4CH_3 =$$

$$C_6H_4 \Big< {CO . HN . NH C_6H_4CH_3 \atop CO . HN . NH C_6H_4CH_3} + 2 H_2N . NH C_6H_4CH_3 HCl.$$

Das α- und β-Phtalyl-p-Tolylhydrazid wurden bei der Umsetzung von gleichen Molekülen p-Tolylhydrazin mit Phtalsäureanhydrid bei 180° neben einander erhalten.

Von dem Endprodukt löste sich ein Teil in Natronlauge und konnte aus dieser durch Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus Alkohol das β-Phtalyl-p-Tolylhydrazid rein dargestellt werden.

$$C_6H_4 \Big< {CO \atop CO} \Big> O + H_2N{-}NH C_6H_4CH_3 =$$

$$C_6H_4 \Big< \begin{array}{l} CO{-}N C_6H_4CH_3 \\ \quad\;\;\; | \\ CO{-}N H \end{array} + H_2O.$$

Aus dem in Natronlauge unlöslichen Rückstand liess sich das α-Hydrazid erhalten

$$C_6H_4 \Big< {CO \atop CO} \Big> O + H_2N{-}NH C_6H_4CH_3 =$$

$$C_6H_4 \Big< {CO \atop CO} \Big> N{-}NH C_6H_4CH_3 + H_2O.$$

Die drei entsprechenden Ortho-Hydrazide bildeten sich analog.

Klamroth[1] bekam durch Einwirkung von Dibromsuccinylchlorid auf in Benzol suspendiertes salzsaures p-Tolylhydrazin ein Hydrazid, welches der folgenden Formel entsprach:

$$\begin{array}{l} CH . CO . N . C_7H_7 \\ \| \qquad\qquad\; | \\ CH . CO . NH. \end{array}$$

[1]) Diss. Rostock, 95.

Von Eiger wurde in ähnlicher Weise aus Succinylchlorid und salzsaurem p-Tolylhydrazin, das Tolylorthopiperazon

$$\begin{matrix} CH_2 . CO . N . C_7 H_7 \\ \| \qquad\quad | \\ CH_2 . CO . NH \end{matrix}$$

gewonnen.

Aufgabe dieser vorliegenden Arbeit war es in erster Linie, die von Hermens angegebene Constitutionsformel des β-Succinylphenylhydrazides klar zu stellen, sowie einige fernere Hydrazide der Bernsteinsäure näher zu untersuchen.

Die Resultate dieser Untersuchungen sollen im Nachstehenden wiedergegeben werden.

Experimenteller Teil.

β-Succinylphenylhydrazid

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \cdot CO \cdot NH. \end{array}$$

Zur Darstellung des β-Succinylphenylhydrazids diente die Vorschrift von R. Hermens.[1]

21 gr Succinylchlorid wurden mit absolutem Benzol verdünnt und mit 15 gr. salzsaurem Phenylhydrazin am Rückflusskühler auf dem Wasserbade etwa 2 Stunden lang erhitzt, wobei sich ein fester Kuchen bildete, welcher nach dem Abfiltriren mit Benzol gewaschen wurde.

Der feste Rückstand wurde nach dem Trocknen mit Alkohol in einer Reibschale verrieben, bis das Filtrat farblos blieb und dann mit Wasser wiederholt gewaschen. Es hinterblieb ein gelbgefärbtes Pulver, das mit Wasser gekocht sich zum grössten Teil löste. Aus dem Filtrat schied sich das β-Succinylphenylhydrazid in schönen, weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 199—200° ab.

Die Ausbeute des auf diese Weise dargestellten Hydrazids war aber eine sehr geringe, da die sich gleichzeitig bildenden harzigen Nebenprodukte die Krystallisation einer grösseren Menge verhinderten. Durchschnittlich erhielt man aus 21 gr Succinyl-

[1]) Ber. 26. 675.

chlorid und 15 gr. salzsaurem Phenylhydrazin 2—3 gr. β-Succinylphenylhydrazid.

Um eine grössere Ausbeute zu bekommen, wurde statt der Benzol- eine Chloroformlösung angewandt, wobei sich zeigte, dass diese Methode viel besser war und eine bedeutend grössere Ausbeute des Piperazon's lieferte. 15 gr. salzsaures Phenylhydrazin wurden mit ca. 120 gr. trocknem Chloroform übergossen und unter Umschütteln 22 gr. Succinylchlorid hinzu gegeben. Der Kolbeninhalt färbte sich unter ziemlich starker Erwärmung rötlich, dagegen war von einer Gasentwickelung nichts zu bemerken. Beim Erhitzen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade trat sofort eine lebhafte Salzsäuregasentwickelung ein, wobei sich gleichzeitig der Kolbeninhalt dunkelrot färbte. Nach ca. 3 Stunden hörte dieselbe auf und es hatten sich schon in der Wärme feine Krystallnädelchen gebildet. Das feste Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten mittelst einer Saugpumpe abfiltriert und mit Chloroform gewaschen, bis die Krystallmasse fast weiss erschien; alsdann mit kaltem Wasser solange behandelt bis sich im Filtrat kein Chlor mehr nachweisen liess. Hierauf wurde der Rückstand unter Zusatz von Tierkohle im kochenden Wasser gelöst und heiss filtrirt. Aus dem Filtrat schied sich in einer Menge von ca. 9 gr. das β-Succinylphenylhydrazid ab, sodass auf diese Weise eine 3—4fach grössere Ausbeute erzielt werden konnte.

Es erwiess sich als nötig das salzsaure Phenylhydrazin erst kurz vor dem Gebrauch darzustellen, um es rein weiss und trocken zur Anwendung bringen zu können. Salzsaures Phenylhydrazin, welches schon längere Zeit gelegen hatte, ergab gar keine Ausbeute.

Die bei dieser Darstellungsweise zurückbleibende rote Chloroformlösung wurde näher untersucht. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms restierte eine dicke ölige Masse, die auf dem Wasserbade noch völlig eingedampft wurde. Mit wasserfreiem Äther anhaltend gerieben, wurde dieselbe fest und zerfiel zu

einem gelben Pulver, welches auf der Saugpumpe mit wasserfreiem Äther solange gewaschen wurde, bis der letzte Rest einer harzigen Substanz entfernt war, und der Äther sich nicht mehr gelb färbte. Nach dem Trocknen des Pulvers wurde dasselbe mit kaltem Alkohol behandelt, wobei ein Teil desselben ungelöst blieb; dieser Teil löste sich in heissem Alkohol und liess noch ca. 2 gr β-Succinylphenylhydrazid auskrystallisieren. Ebenso war aus dem vorher erwähnten gelb gefärbten Äther, nach Verdunsten desselben, eine geringe Menge Piperazon zu gewinnen.

Das β-Succinylphenylhydrazid ist ziemlich schwer löslich in heissem Wasser und Chloroform, etwas leichter in heissem Alkohol; dagegen löst es sich leicht in Eisessig und in wässerigen Alkalien. Es krystallisiert aus heissem Wasser in weissen Blättchen, aus Alkohol in Nadelform, reduziert kräftig Fehling'sche Lösung und zeigt die Bülow'sche Reaktion nicht mehr.

Die Einwirkung von Succinylchlorid auf salzsaures Phenylhydrazin lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken.

$$\left.\begin{matrix} Cl\,.\,OC \\ Cl\,.\,OC \end{matrix}\right\rangle C_2H_4 + C_6H_5\,.\,NH\,.\,NH_2,HCl =$$

$$\begin{matrix} & & C_2H_4 & & \\ & & \diagup\!\diagdown & & \\ OC & & & & CO \\ | & & & & | \\ NH & - & - & N - & C_6H_5 \end{matrix} \quad + 3HCl$$

α-Succinylphenylhydrazid.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ \end{matrix}\right\rangle \begin{matrix} CO \\ \\ CO \end{matrix} > N—NH\,.\,C_6H_5$$

Da es nicht unwahrscheinlich war, dass die β-Verbindung auch durch Einwirkung von Bernsteinsäureanhydrid auf salzsaures Phenylhydrazin entstehen konnte, wurden 1½ Molekül Bernsteinsäureanhydrid mit 1 Molekül salzsaurem Phenylhydrazin circa 3 Stunden lang im Ölbade auf 180° erhitzt.

Der Kolbeninhalt färbte sich dunkel und erstarrte auf Zusatz von Chloroform. Hiermit auf dem Wasserbade noch eine Zeit lang erhitzt, löste sich die Masse zum grössten Teil. Das Filtrat hiervon wurde zum Verdunsten aufgestellt, wobei eine dunkelrot gefärbte Masse restierte, die auf einem Thonteller abgepresst, fast weiss wurde und sich in heissem Alkohol leicht löste, Aus diesem schieden sich in reichlichen Mengen feine weisse Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 155° aus. Sie zeigten die Bülow'sche Reaktion und es ging auch aus ihrem übrigen Verhalten hervor, dass sich nicht die β- sondern die α-Verbindung gebildet hatte. Das α-Hydrazid ist viel leichter in heissem Wasser oder Alkohol löslich und zeigt als Hauptunterschied die Bülow'sche Reaktion, indem die Lösung in conc. Schwefelsäure durch chromsaures Kali intensiv rot gefärbt wird, während dieselbe Reaktion mit dem β-Succinylphenylhydrazin nur eine gelbe Färbung hervorbringt.

$$C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O + NH_2{-}NH\,C_6H_5 =$$

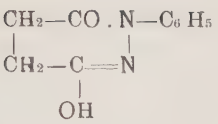
$$C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N{-}NH\,C_6H_5 + H_2O.$$

Einwirkung von Phoshoroxychlorid auf β-Succinylphenylhydrazid.

Von R. Hermens war die Constitutionsformel für das β-Succinylphenylhydrazid wie folgt aufgestellt:

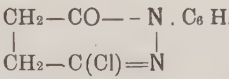
$$\begin{matrix} CH_2{-}CO\,.\,N{-}C_6H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2{-}CO\,.\,NH \end{matrix}$$

Es war nun nicht unwahrscheinlich, dass sich durch Wanderung des Wasserstoffatoms der NH-Gruppe eine Hydroxylverbindung von folgender Atomanordnung bildete:



wie dies bei der Malonylverbindung der Fall ist. Um nun hierüber Gewissheit zu erhalten, wurde die Einwirkung von Phosphoroxychlorid und später von Phosphorpentachlorid auf das β-Succinylphenylhydrazid untersucht.

2 gr. β-Succinylphenylhydrazid wurden mit 3 gr Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohre 6 Stunden lang auf 130° erhitzt, wobei der Röhreninhalt zu einer dunkel gefärbten Masse zusammenschmolz. Aus dieser liess sich weder durch Destillation mit Wasserdämpfen, noch durch Extraktion mit Alkohol, Äther, Benzol u. s. w. ein destillierbarer Körper erhalten. Hierauf wurde derselbe Versuch bei Wasserbadtemperatur ausgeführt, jedoch wiederum mit negativem Resultat. Eine Umsetzung die zu einem Körper von der Formel:



geführt hätte, hatte also nicht stattgefunden.

Da mit Phosphoroxychlorid kein Erfolg zu erzielen war, wurde an dessen Stelle Phosphorpentachlorid angewendet. Trotzdem aber auch hier die Versuche auf die verschiedenste Art abgeändert wurden, so z. B. durch Variation der Temperatur und Mengenverhältnisse, gelang es nicht die Bildung obiger Chlorverbindung nachzuweisen. Ebenso war die Einwirkung von Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid auf die Benzylverbindung des β-Succinylphenylhydrazids erfolglos.

Es ist also ohne Zweifel die zuerst aufgestellte Formel die Richtige und infolgedessen keine vertretbare OH-Gruppe vorhanden; wäre letzteres der Fall, so käme der Benzyverbindung die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2-C(OCH_2C_6H_5)=N \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2 - - CO - - - - N\,C_6H_5 \end{array}$$

zu, und es liesse sich dann die $OCH_2C_6H_5$-Gruppe durch ein Chloratom in der Weise ersetzen, dass die oben angeführte Monochlorverbindung entstehen müsste.

1-Phenyl-2-Acetophenon-3,6-ortho-Piperazon.

$$\begin{array}{l} CH_2-CO-N\,.\,C_6H_5 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CO-N-CH_2\,CO\,C_6H_5 \end{array}$$

0,3 gr. Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst und hierzu 2,5 gr. β-Succinylphenylhydrazid gegeben. Die klare Lösung wurde mit 2 gr. Acetophenonchlorid versetzt und nach 24stündigem Stehen eben zum Kochen erhitzt. Hierauf konnte das ausgeschiedene Chlornatrium abfiltriert und das Filtrat in eine Krystallisierschale gegeben werden. Nach dem Verdunsten der Lösung blieb eine rotgefärbte Masse zurück, die nach dem Abpressen auf einen Thonteller weiss erschien. Aus heissem Alkohol umkrystallisiert, bildet die Acetophenonverbindung weisse Nadeln vom S. P. 149°.

Die Verbindung ist löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in kaltem und heissem Wasser, sowie in Natronlauge.

0,1108 gr Substanz lieferten bei 18° und 764 mm Druck 8,8 cbcm feuchten Stickstoff, entsprechend 9,109 % N.

Gefunden:		Berechnet:
9,109	% N.	9,09.

Einwirkung von Methyljodid auf β-Succinylphenylhydrazid.

Um die Methylverbindung, die bereits vermittelst des Silbersalzes dargestellt ist, analog der Acetylverbindung aus

dem Natriumsalz zu erhalten, wurden 2 gr (1 Mol.) β-Succinylphenylhydrazid mit 13 cbcm (1,5 Mol. = 0,62 gr. Na) alkoholischer Natriumlösung und 2,24 gr (1,5 Mol.) Jodmethyl versetzt.

Der Kolbeninhalt wurde nach 24stündigem Stehen zum Kochen erhitzt und von dem ausgeschiedenen Jodnatrium abfiltriert. Nach dem Verdunsten der Lösung blieb ein rotgefärbtes Öl zurück, welches nicht erstarrte, und aus dem auch bei mannigfaltig abgeänderten Versuchen ein fester Körper nicht zu isolieren war. Zum Vergleich wurde die Methylverbindung aus dem Silbersalz dargestellt. 3 gr. β-Succinylphenylhydrazid wurden in alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd eine Zeit lang gekocht, von dem überschüssigen Silber abfiltriert und das Filtrat zur Krystallisation aufgestellt. Nach einiger Zeit schied sich das Silbersalz in schönen büschelförmigen Krystallen aus.

Hiervon wurden 1,2 gr. in Alkohol gelöst und zu der klaren Lösung 1 gr Jodmethyl gefügt. Sofort fiel das gebildete Jodsilber in reichlicher Menge aus und konnte nach einigen Stunden durch Abfiltrieren entfernt werden. Aus der Lösung schied sich die Methylverbindung als braunes Pulver ab, das auf einen Thonteller abgepresst und in Alkohol gelöst wurde, woraus die Verbindung in kleinen Krystallen anschoss, die den angegebenen Schmelzpunkt von 260° zeigten.

Die Methylverbindung war also aus dem Silbersalz leicht zu erhalten, während es auf dem erst beschriebenen Wege nicht möglich war.

Benzylverbindung des β-Succinylphenylhydrazids.

$$\begin{array}{l} CH_2—CO—N—C_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2—CO—N—CH_2\,C_6H_5. \end{array}$$

Im weiteren Verlauf der Untersuchung sollte das Verhalten der Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäure studiert werden und

musste deshalb zuerst die bereits bekannte Benzylverbindung des β-Succinylphenylhydrazids dargestellt werden.

0,6 gr. Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst und hierzu 5 gr des Piperazons gegeben. Nachdem zu der klaren Lösung 5 gr Benzylchlorid hinzugefügt worden waren, wurde dieselbe nach 24stündigem Stehen eben zum Kochen erhitzt und von dem ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisierte die Benzylverbindung in schönen weissen Nadeln, die den angegebenen Schmelzpunkt 159° besassen.

Aus der Mutterlauge krystallisierte ein zweiter Körper, der Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäureäthylester, welcher den Schmelzpunkt 79° besitzt.

Es wurde versucht diesen Ester direkt zu erhalten und zu diesem Zweck 2 gr der Benzylverbindung mit der berechneten Menge Natriumaethylatlösung (0,08 Na) gekocht, filtriert und die Lösung in eine Krystallisierschale gegeben; es fiel eine weisse drusenförmige Masse aus, welche mit Wasser gekocht sich teils löste, teils sich als Öltropfen an die Wandung absetzte. Nach Abkühlung des ganzen Gefässes, erstarrten die Öltropfen und liess sich dann die Flüssigkeit leicht abgiessen. Die Öltropfen wurden in heissem Alkohol gelöst, worauf beim Erkalten ein Körper in schönen weissen Nadeln auskrystallisierte, die den S.-P. 79° hatten.

0,0788 gr. Substanz lieferten bei 22° und 760 mm Druck 6,2 cbcm Stickstoff, entsprechend 8,76 % N.

Gefunden:		Berechnet:
8,76 %	N.	8,6 %

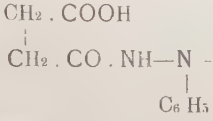
Die Formel des 1 Phenyl-2-Benzyl-3,6-ortho Piperazons ist

$$\begin{array}{l} CH_2-CO-N-C_6H_5 \\ | \qquad\qquad\;\; | \\ CH_2-CO-N-CH_2C_6H_5, \end{array}$$

aus welcher sich der Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäureaethylester folgendermassen ableitet:

$$\begin{array}{l} CH_2-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2-CO.N.CH_2.C_6H_5NHC_6H_5. \end{array}$$

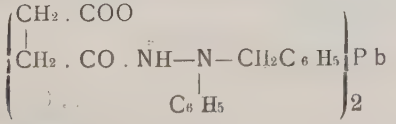
Durch einen Überschuss von Natriumaethylat wurde die Benzylverbindung noch weiter verseift, sodass das Natriumsalz der entsprechenden Säure, der Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäure entstand



Das Natriumsalz schied sich nach dem Kochen aus der alkoholischen Flüssigkeit als weisse Masse ab, die sich leicht in Wasser löste. Auf Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung fiel die Säure aus, die mit Äther aufgenommen und durch Verdunsten der abgehobenen ätherischen Schicht isoliert werden konnte. Schon beim Umgiessen der ätherischen Lösung krystallisierte die Säure in kleinen derben Krystallen aus. Der Schmelzpunkt der Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäure ist 142°.

Kocht man die bei 159° schmelzende Benzylverbindung mit einer grösseren Menge Natriumaethylat, so kann auch der Fall eintreten, dass sich der Ester und die Säure gleichzeitig bilden. In diesem Falle löste sich die drusenförmige Masse nur teilweise in heissem Wasser, indem einige Öltropfen zurückblieben, die abgehoben, sich in heissem Wasser lösten. Beim Verdunsten desselben krystallisirte eine Verbindung aus, die sich bei der näheren Untersuchung als der Ester erwiess. Durch Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung fiel die Säure aus, welche in der angegebenen Weise mit Äther extrahiert und umkrystallisiert wurde.

Bleisalz der Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäure.



Die Säure wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Essigsäure neutralisirt. Durch Zusatz von essigsaurem Blei

fiel das Bleisalz als weisser Niederschlag aus, welcher auf einem Thonteller abgepresst als weisse amorphe Masse erschien, die bei 110—115° unter Zersetzung schmolz. Das Salz ist in heissem Alkohol löslich.

Eine Analyse ergab folgenden Wert:

0,1732 gr. Substanz lieferten 0,0653 gr Bleisulfat entsprechend 25,55% Pb.

Gefunden:		Berechnet:
25,55	% Pb.	25,78

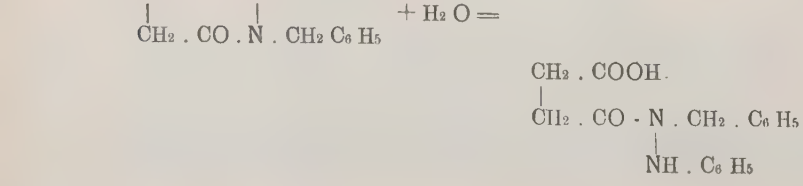
Das Silbersalz der Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäure wurde ebenfalls als weisser Körper erhalten, es konnte jedoch nicht analysiert werden, da es sich beim Trocknen zersetzte.

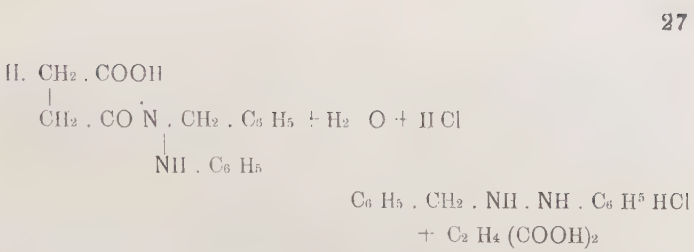
Verhalten der Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäure beim Kochen mit concentrierter Salzsäure.

Wird der bei 79° schmelzende Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäureaethylester mit concentrierter Salzsäure eine Zeit lang gekocht, so wird er in der Art verseift, dass man als Endprodukt das salzsaure Salz des symmetrischen Benzylphenylhydrazins erhält.

Nach Hermens verläuft diese Reaktion so, dass sich zunächst die Phenylhydrazinbernsteinsäure bildet und erst durch weiteres Kochen mit Salzsäure diese Verbindung in das genannte salzsaure Salz des symmetrischen Benzylphenylhydrazins übergeführt wird.

Der Vorgang lässt sich folgendermassen ausdrücken:





Es wurde nun versucht die Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäure direkt durch Kochen mit concentrierter Salzsäure weiter zu spalten. Zu diesem Zweck wurden 3 gr der Säure am Rückflusskühler längere Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht. Hierbei ging nur ein Teil der Substanz unter Rotfärbung der Flüssigkeit in Lösung, während ein anderer Teil der Substanz selbst nach längerer Zeit ungelöst in Blättchenform in der Flüssigkeit suspendiert blieb. Die Blättchen wurden abfiltriert und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als die unveränderte Säure identifiziert.

Die rote Flüssigkeit wurde mit Natronlauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, wobei eine geringe Menge von einem roten Öl in den Äther überging, aus welchem jedoch ein fester Körper nicht zu erhalten war.

Derselbe Versuch wurde im zugeschmolzenen Rohre wiederholt, aber auch hier krystallisierte der Hauptteil der Säure unverändert wieder heraus.

Die Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäure wird also beim direkten Kochen mit concentrierter Salzsäure nicht weiter gespalten, so dass bei den Versuchen von Hermens der Ester direkt in das salzsaure Benzylphenylhydrazin übergeführt sein muss.

Die weitere Einwirkung von Chlorkohlensäureaethylester von Phenylsenföl und von Benzaldehyd auf das β-Succinylphenylhydrazid zeigte, dass das am Stickstoff gebundene Wasserstoffatom wenig vertretfähig ist.

2 gr. β-Succinylphenylhydrazin wurden in wässeriger Natronlauge gelöst, und mit 1,14 gr. Chlorkohlensäureaethylester

geschüttelt. Dieser ging dabei völlig in Lösung, ohne dass sich ein fester Körper ausgeschieden hätte, wie das z. B. bei der Einwirkung des Esters auf Antipyrin oder Phenylhydroxylpyrazolon der Fall ist.

Es wurde nun versucht 0,5 gr des Piperazons in alkoholischer Natronlauge gelöst mit der entsprechenden Menge (0,3) Chlorkohlensäureaethylester umzusetzen. Auf Zusatz des Esters trübte sich die Lösung, ohne dass sich ein fester Körper ausgeschieden hätte. Nach 24stündigem Stehen wurde die Lösung verdunstet, es hinterblieb ein Öl, aus welchem auf keinerlei Weise ein einheitlicher Körper zu isolieren war.

Bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf das β-Succinylphenylhydrazid wurden 2 gr. Piperazon mit 3 gr. Phenylsenföl zusammen erhitzt und die Schmelze in Alkohol gelöst. Es krystallisierte ein weisser Körper aus, der den Schmelzpunkt 199° des β-Succinylphenylhydrazids hatte und sich auch in seinem sonstigen Verhalten als das unveränderte Ausgangsprodukt erwiess.

Auch ein Versuch die Benzalverbindung des β-Succinylphenylhydrazids darzustellen, hatte keinen Erfolg. Das Piperazon wurde in heissem Alkohol gelöst, die Lösung abgekühlt und Benzaldehyd im Überschuss zugegeben. Nach längerer Zeit krystallisierte das β-Succinylphenylhydrazid unverändert wieder heraus.

Brom- und Nitroderivate der Succinylphenylhydrazide.

Die direkte Einwirkung von Brom auf Derivate des β-Succinylphenylhydrazids z. B. auf das 1-Phenyl-2-Benzyl-3,6-ortho Piperazon ergab kein reines Produkt. Es wurde durch Erhitzen der Benzyverbindung mit Brom im zugeschmolzenen Rohre bei Wasserbadtemperatur ein bei 136° schmelzender Körper erhalten, der in kleinen Nadeln krystallisierte und stark bromhaltig war. Analysen dieser Verbindung ergaben stets wechselnde Mengen

des Bromgehaltes. Die Darstellung einer reiner Verbindung war nicht möglich, da das Einwirkungsprodukt nur in äusserst geringen Mengen zu erhalten war. Ich schlug daher den Weg zur Gewinnung von Bromderivaten der Succinylphenylhydrazide ein, indem ich von dem p-Bromphenylhydrazin ausging. In entsprechender Weise wurden auch Nitroderivate erhalten, indem von dem Nitrophenylhydrazin ausgegangen wurde.

1. Succinylderivete des p-Bromphenylhydrazius.

Zur Darstellung des p-Bromphenylhydrazids wurde die Vorschrift von L. Michaelis[1] benutzt.

20 gr. Phenylhydrazin werden in 200 gr. Salzsäure eingegossen und das abgeschiedene Salz in der Flüssigkeit verteilt.

Man kühlt auf 0° ab und lässt unter starker Bewegung der Flüssigkeit in 10—15 Minuten 22,5 gr. Brom hinzutropfen. Dasselbe verschwindet sofort, und das suspendierte Phenylhydrazinchlorhydrat geht zum Teil als Diazokörper in Lösung, zum andern Teil verwandelt es sich in das ebenfalls sehr schwer lösliche p-Bromphenylhydrazinchlorhydrat. Das letztere wird nach 24 Stunden abfiltriert und mit wenig starker Salzsäure gewaschen, dann in Wasser gelöst und durch Natronlauge zersetzt. Die Base scheidet sich dabei in krystallinischen Flocken ab, welche mit Äther extrahiert und nach dem Verdampfen des letzteren aus heissem Wasser umkrystallisiert werden.

Die salzsaure Mutterlauge enthält Bromdiazobenzolchlorid; um aus ihr noch weiteres p-Bromphenylhydrazin zu erhalten trägt man in dieselbe 60 gr Zinnchlorür ein. Dasselbe löst sich sofort auf, und es entsteht ein neuer starker Niederschlag von salzsaurem Bromphenylhydrazin, zum Teil als Zinndoppelsalz. Der Niederschlag wird ebenfalls filtriert, mit starker Salzsäure gewaschen und daraus durch überschüssiges Alkali die Base abgeschieden und in obiger Weise gereinigt.

[1]) Ber. 26. 2190.

p-Brompenylhydrazin

$C_6 H_4 Br NH NH_2$

krystallisiert aus Benzol in glänzenden Blättchen und hat den Schmelzpunkt 106°.

β-Succinylmonobromphenylhydrazid.

$$\begin{array}{l} CH_2 . CO . N . C_6 H_4 Br \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 . CO . N H \end{array}$$

10 gr. salzsaures p-Bromphenylhydrazin wurden mit 5,2 gr Succinylchlorid in einer Chloroformlösung circa 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, wobei sich der Kolbeninhalt unter Salzsäuregasentwicklung dunkel färbte. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Kolbeninhalt abgekühlt und an einer Saugpumpe filtriert. Auf dem Filter blieb eine weisse Masse zurück, die sich in heissem Wasser und Alkohol leicht löste und nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung in langen Nadeln wieder umkrystallisierte. Bei einer näheren Untersuchung erwiess sich dieser Körper als das unveränderte salzsaure Bromphenylhydrazin. Aus dem dunkelgefärbten Filtrat des Kolbens fielen beim Verdunsten kleine gelbe Krystalle aus, die nach öfterem Umkrystallisieren rein weiss wurden.

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in weissen Blättchen und besitzt den Schmelzpunkt 206°.

Eine Brombestimmung ergab von 0,2278 gr Substanz 0,1588 gr AgBr, entsprechend 29,663 % Br.

Eine Stickstoffbestimmuug lieferte von 0,1218 gr Substanz 11 cbcm feuchten Stickstoff bei 772 mm Druck und 16° Temperatur, entsprechend 10,58 % N.

Gefunden:		Berechnet:
29,663 %	Br.	29,73 %
10,58 %	N.	10,408 %

Das β-Succinylmonobromphenylhydrazid ist unlöslich in Äther und kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser, Benzol und Alkohol, es zeigt weder die Bülow'sche Reaktion noch

wird Fehling's Lösung reduziert, durch welches Verhalten es sich als β-Verbindung des Monobromphenyl 3—6, ortho-Piperazons charakterisiert.

Theoretisch erfolgt die Umsetzung folgendermassen:

$$C_6H_4BrNHNH_2, HCl + C_2H_4\begin{matrix}CO\,Cl\\CO\,Cl\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2 . CO . N . C_6H_4Br\\|\qquad\quad|\\CH_2 . CO . NH\end{matrix} + 3HCl.$$

α-Succinylmonobromphenylhydrazid.

$$C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N—NH . C_6H_4Br$$

1½ Mol. Bernsteinsäureanhydrid = 8,5 gr. wurden mit 1 Mol. p-Bromphenylhydrazin = 10 gr ¼ Stunde lang auf 180° erhitzt, wobei sich der Kolbeninhalt tief dunkel färbte. Auf Zusatz von Chloroform ging der grösste Teil des Reaktionsproduktes in Lösung, diese war dunkelblau gefärbt und liess beim Verdunsten am Rande der Schale eine bromhaltige Substanz in Spuren auskrystalliesiren, das Übrige war verharzt. Bei einer Wiederholung des Versuches wurde der Kolbeninhalt 2 Stunden, aber nur bis 120° erhitzt, er schmolz dabei zu einer dunkelrot gefärbten Masse, die beim Kochen mit Chloroform teilweise in Lösung ging. Aus dieser krystallisierte in gelblichen Nadeln ein Körper vom Schmelzpunkte 173° aus, welcher nach der Untersuchung folgende Zusammensetzung zeigte:

$$C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N—NH\,C_6H_4Br.$$

0,253 gr. Substanz gaben 0,1752 gr Bromsilber, entsprechend 29,467 % Br. 0,144 gr Substanz lieferten 13,5 cbcm Stickstoff bei 766 mm Druck und 18° Temperatur, entsprechend 10,77 % Stickstoff.

Gefunden:		Berechnet:
29,467 %	Br	29,73 %
10,77 %	N.	10,408 %

Diese bei 173° schmelzende Bromverbindung hatte dieselbe Zusammensetzung wie die bei 206° schmelzende, sie reduzierte jedoch kräftig Fehling's Lösung, ebenso zeigte sie die Bülow'sche Reaktion, wodurch sie sich als Derivat des α-Succinylphenylhydrazids zu erkennen gab.

Das α-Succinylphenylmonobromhydrazid krystallisiert aus heissem Alkohol in gelblichen Nadeln und ist in heissem Wasser schwer löslich. Ganz unlöslich ist es in Äther und Benzol.

Oben war erwähnt worden, dass bei dem Kochen der Masse mit Chloroform ein Teil derselben ungelöst blieb. Hieraus liess sich durch Abpressen und Verreiben mit wasserfreiem Äther ein weisses Pulver erhalten, welches sehr schwer löslich in Alkohol war und aus demselben in derben Nadeln krystalisierte. Dieser Körper war ebenfalls bromhaltig und hatte den Schmelzpunkt 230°.

Bei Versuchen diesen Körper in grösserer Menge darzustellen, konnte derselbe auf einmal nicht mehr erhalten werden, wohl wurden von dem α-Succinylmonobromphenylhydrazid grosse Mengen erhalten, aber von der zweiten Verbindung nicht eine Spur, denn sobald das Reaktionsprodukt mit Chloroform gekocht wurde, ging alles in Lösung und es krystallisierte der bei 173° schmelzende Körper aus.

Es erschien nun nicht unmöglich, dass das zuerst angewandte Bernsteinsäureanhydrid etwas Bernsteinsäure enthalten habe, und dieses die Entstehung der bei 230° schmelzenden Substanz bedingt hat.

Der Versuch wurde daher unter Anwendung von Bernsteinsäure wiederholt und es gelang wirklich auf diese Weise den gewünschten Körper in genügender Menge zu erhalten.

5 gr p-Bromphenylhydrazin wurden mit 3 gr Bernsteinsäure in einem weiten Reagenzrohr im Ölbade erst auf 110—115°

und dann eine weitere Stunde auf 120—125° erhitzt. Der Inhalt des Rohres schmolz zu einer gleichmässigen roten Masse zusammen, während sich an dem kälteren Teile des Glases Wasserdampf niederschlug. Das Reaktionsprodukt wurde mit Chloroform eine Zeit lang gekocht, wobei ein Teil desselben in Lösung ging. Aus der Chloroformlösung krystallisierte das α-Succinylmonobromphenylhydrazid vom Schmelzpunkte 173°, während der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisiert, einen bromhaltigen Körper vom Schmelzpunkt 230° ergab.

Um diese Verbindung völlig von der ersteren zu befreien wurde sie mehrmals mit Chloroform gekocht, worin sie selber gänzlich unlöslich war.

Eine nochmalige Schmelzpunktbestimmung ergab eine Erhöhung um 2°, sodass nun der Schmelzpunkt bei 232° lag.

0,3074 gr Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0,4769 gr Kohlensäure, entsprechend 42,31 % C und 0,0894 gr Wasser, entsprechend 2,766 % Wasserstoff.

0,182 gr Substanz ergaben 0,1496 gr Bromsilber, entsprechend 34,97 % Br. 0,1594 gr Substanz lieferten bei 21° und 756 mm Druck 17,6 cbcm Stickstoff, entsprechend 12,30 % N.

Diese Zahlen stimmten auf die Formel eines Succinyldibromphenylhydrazids

$$C_2H_4 \begin{matrix} CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Br \\ CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Br \end{matrix}$$

Berechnet:		Gefunden:
% C	42,29	42,31
% H	3,08	2,9
% Br	35,24	34,97
% N	12,33	12,30
% O	7,06	7,06
	100,00	99,54

Der Vorgang ist also nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2C_6H_4BrNHNH_2 + C_2H_4 \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} =$$

$$C_2H_4\begin{cases}CO\,.\,NH\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,Br\\CO\,.\,NH\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,Br\end{cases} + 2H_2O$$

Die Dibromverbindung krystallisiert in derben kleinen weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 232°, sie ist sehr schwer löslich in heissem Alkohol, unlöslich in heissem Wasser, Chloroform und Äther.

Fehling's Lösung wird nicht reduziert, ebenso giebt sie keine Bülow'sche Reaktion.

Monobromphenylhydrazinbernsteinsäure.

$$C_2H_4\begin{cases}CO\,.\,NH\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,Br\\COOH.\end{cases}$$

α-Succinylmonobromphenylhydrazid wurde in wässeriger Natronlauge gelöst, die klare Lösung abgekühlt und mit Salzsäure versetzt. Die Säure fällt sofort in glänzenden weissen Blättchen aus, die den Schmelzpunkt 135° besitzen.

Bei einer Stickstoffbestimmung ergaben 0,1628 gr Substanz bei 764 mm Druck und 24° Temperatur 14,5 cbcm feuchten Stickstoff, entsprechend 9,85 % N.

Diese Zahlen stimmen auf die Formel der Monobromphenylhydrazinbernsteinsäure

$$C_2H_4\begin{cases}CO\,.\,NH\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,Br\\COOH\end{cases}$$

Gefunden:		Berechnet:
9,85 %	N.	9,75 %

Die Säure ist löslich in Ammoniak und fällt auf Zusatz von Salzsäure wieder aus; ferner ist sie löslich in Alkohol und heissem Wasser, dagegen unslöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther.

Kupfersalz der Monobromphenylhydrazinbernsteinsäure.

$$\left(C_2H_4 \begin{matrix} COO \\ CO\,.\,NH\,.\,NH\,.\,C_6H_4Br \end{matrix} \right)_2 Cu$$

Eine geringe Menge der Monobromphenylhydrazinbernsteinsäure wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Schwefelsäure neutralisiert, worauf bei Zusatz einer Kupfersulfatlösung das Salz als grünes Pulver ausfiel.

0,32 gr. Substanz ergaben 0,0392 gr Kupferoxyd, entsprechend 9,73 % Cu.

Gefunden:		Berechnet:
9,73 %	Cu	9,95 %

Das Kupfersalz ist löslich in heissem Wasser und Alkohol

α-Succinylmonobromphenylnitrosohydrazid.

$$C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N{-}N\,.\,NO\,.\,C_6H_4Br$$

Das α-Succinylmonobromphenylhydrazid wurde in verdünntem Alkohol unter Erwärmen gelöst, abgekühlt und mit Salzsäure angesäuert. Hierzu setzt man eine Lösung von Natriumnitrit, worauf sich nach einiger Zeit feine gelbe Nadeln ausschieden.

Nachdem sich eine genügende Krystallmenge abgeschieden hatte, wurde dieselbe abfiltriert und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung bildete nun schön gelb gefärbte Nadeln, die den Schmelzpunkt 143° besassen und als wahre Nitrosoverbindung die Liebermann'sche Reaktion zeigten.

0,1548 gr Substanz lieferten bei 764 mm Druck und 21 Temperatur 19,5 cbcm Stickstoff, entsprechend 14,14 % N.

Gefunden:		Berechnet:
14,14 %	N.	14,18 %

Die Nitrosoverbindung ist löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf γ-Succinylphenylmonobromhydrazid.

1 Mol. Benzoylchlorid wurde mit 1 Mol. α-Succinylphenylmonobromhydrazid 6 Stunden lang bei einer Temperatur von 160° erhitzt. Es bildete sich unter Entwickelung von Salzsäuregas eine syrupöse, dunkel braune Masse, die durch Vermischen mit lauwarmen Benzol vom anhaftendem Benzoylchlorid befreit wurde. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Absaugen in heissem Benzol gelöst, und die Lösung zum Krystallisieren hingestellt. Es hinterblieb jedoch nach dem Verdunsten des Benzols eine ölige Masse, welche auf keinerlei Weise fest zu bekommen war, und aus der kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte. Auch eine Abänderung des Versuches, in dem das Benzoylchlorid nur 2 Stunden bei einer Temperatur von 130° einwirkte, hatte keinen Erfolg, stets bildeten sich harzige Nebenprodukte, die die Verbindung am auskrystallisieren verhinderten.

2. Succinylderivate des Nitrophenylhydrazins.

Zur Darstellung des Nitrophenylhydrazins wurden die Angaben von Bischler[1] benutzt.

10 gr. 0-Nitranilin werden durch Erwärmen in 100 gr conc. Salzsäure gelöst; beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Nitranilin teilweise aus. Diese Lösung wird bei niederer Temperatur mit 5 gr Natriumnitrit gelöst in 35 g Wasser, diazotiert. Die braun gewordene Flüssigkeit lässt man solange ohne Kühlung

[1]) Ber. 22. 2801.

stehen, bis das auskrystallisierte salzsaure Nitranilin wieder verschwunden ist.

Zu der Diazolösung werden 32 gr Zinnchlorür in dem gleichen Gewicht conc. Salzsäure gelöst, tropfenweise hinzugegeben. Die Temperatur darf dabei nicht über 0° steigen, da sich sonst der Diazokörper unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Nachdem die Reduktion beendet ist. wird der dicke, dunkelgefärbta Brei von der Mutterlauge durch Absaugen befreit und nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser in kochendem Wasser gelöst. In der heissen Lösung befindet sich das Zinndoppelsalz des o-Nitrophenylhydrazinchlorhydrats, dieses wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Man filtriert heiss vom Schwefelzinn ab und scheidet sich aus dem Filtrat das salzsaure o-Nitrophenylhydrazin in Form von schmalen, gelben Blättchen ab.

Die freie Base gewinnt man am besten mittelst essigsaurem Natrium. welches zu der heissen Lösung des salzsauren Hydrazins im Überschuss gegeben wird. Die Base scheidet sich in voluminösen feinen roten Nadeln ab.

Aus Benzol krystallisiert das o-Nitrophenylhydrazin

$$NO_2 . C_6 H_4 . NH . NH_2$$

in langen seideglänzenden, ziegelroten Nadeln, die den Schmelzpunkt 90° besitzen und sich leicht in heissem Wasser lösen.

α-Nitrosuccinylphenylhydrazin.

$$C_2 H_4 \begin{<} \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N . NH . C_6 H_4 NO_2$$

Zu 5 gr salzsaurem o-Nitrophenylhydrazin wurden 4 gr Succinylchlorid, suspendiert in 120 gr Chloroform, gegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade trat eine lebhafte Salzsäuregasentwicklung ein, die ungefähr 2 Stunden andauerte. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Kolbeninhalt filtriert, wobei

sich aus dem Filtrate kleine gelbbraun gefärbte Krystalle abschieden, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren gelb erschienen

Der Schmelzpunkt liegt bei 202°.

Eine Analyse ergab von

0,0824 gr Substanz bei 766 mm Druck und 25° Temperatur 12,9 cbcm feuchten Stickstoff, entsprechend 17,22 % N.

Gefunden:		Berechnet:
17,22 %	N.	17,00 %

Das α-Nitrosuccinylphenylhydrazin ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und reduzirt als Abkömmling des α-Succinylphenylhydrazids Fehling's Lösung und zeigt die Bülow'sche Reaktion. Da eigentlich erwartet worden war, dass sich auf diesem Wege die β-Verbindung bilden würde, so war es interessant, zu untersuchen, ob sich die α-Verbindung auch durch Einwirkung von o-Nitrophenylhydrazin auf Bernsteinsäureanhydrid, analog der α-Bromverbindung, bilden würde, um dann seine Identität mit dem vorliegenden Körper festzustellen.

Es wurden daher 5 gr o-Nitrophenylhydrazin mit 3,2 gr Bernsteinsäureanhydrid 2 Stunden auf 120° im Ölbade erhitzt und nach Beendigung der Reaktion längere Zeit mit Chloroform gekocht und filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich kleine gelbe Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 292° besassen.

Ebenso war ihr übriges Verhalten dem der vorher dargestellten Verbindung analog.

Eine Stickstoffbestimmung ergab von 0,148 gr Substanz bei 764 mm Druck und 26° Temperatur 23,2 cbcm Stickstoff, entsprechend 17,11 % N.

Gefunden:		Berechnet:
17,11 %	N.	17,0 %

Bei weiterer Untersuchung dieser Verbindung zeigte es sich, dass das α-Nitrosuccinylphenylhydrazin sich sehr gut als Indicator benutzen liesse.

Auf Zusatz eines Tropfen Natronlauge zu der wässerigen Lösung dieses Körpers enstand sofort eine intensiv blaue Färbung, die auf Zusatz eines Tropfen Säure wieder verschwand. Eine Untersuchung des Empfindlichkeitsgrades dieser Reaktion ergab, dass eine Lösung von 1 : 500 noch durch Zusatz eines Tropfens einer 1/1000 Normal Natronlauge sichtbar gebläut wurde. Ebenso veursachte Ammoniak eine intensiv blaue Färbung, langsamer trat dieselbe durch Zusatz einer Soda- oder Kochsalzlösung ein.

Ein Versuch, durch Eindampfen das Natriumsalz zu gewinnen, hatte negativen Erfolg.

Nitrophenylhydrazinbernsteinsäure.

$$C_2H_4 \begin{cases} COOH \\ CO—NH.NH.C_6H_4NO^2 \end{cases}$$

Das α-Nitrosuccinylphenylhydrazin löste sich beim Erwärmen vollständig in verdünnter Natronlauge auf. Die intensiv blau gefärbte Lösung wurde filtriert und nach dem Abkühlen mit Salzsäure versetzt.

Nach 24stündigem Stehen hatte sich die Säure in reichlicher Menge in kleinen hellgelb gefärbten Krystallen abgeschieden, die nochmals umkrystallisiert den Schmelzpunkt 170° hatten.

Da der Stickstoffgehalt der Säure und des Hydrazids fast der gleiche ist, wurde eine Kohlenwasserstoffbestimmung vorgenommen.

0,1398 gr Substanz lieferten 0,2444 gr Kohlensäure, entsprechend 47,67 % C und 0,055 gr Wasser, entsprechend 4,37 % Wasserstoff.

Gefunden:		Berechnet:
47,67 %	C.	47,43 %
4,37 %	H.	4,34 %

Die Nitrophenylhydrazinbernsteinsäure ist leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in heissem Wasser und unlöslich in Äther oder Benzol. Fehling's Lösung wird beim Erwärmen von ihr reduziert.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es gereicht mir zur angenehmen Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die er mir während meiner Arbeit zu teil werden liess, auszusprechen.